

19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
12) GERMAN PATENT OFFICE
10) PATENT NO. DE 100 09 997 A1
(Offenlegungsschrift)

51) Int. Cl.⁵: C 10 M 125/10
C 10 M 173/00
B 23 Q 11/00
//C 10 N 30:16, 30:06

21) Filing No.: 100 09 997.1

22) Filing Date: March 2, 2000

43) Publication Date: September 6, 2001

72) Inventors: Dr. Ilona Lange
40764 Langenfeld, DE

Dr. Marcel Roth
40591 Düsseldorf, DE

71) Applicant: Henkel KGaA
40589 Düsseldorf, DE

The following information was obtained from the documents submitted by the applicant
54) COOLING LUBRICANT AND COOLING LUBRICANT CONCENTRATE
CONTAINING FINELY DIVIDED ZINC OXIDE

57) Cooling lubricant for cutting metal machining, containing 0.01-1.5 wt%, with respect to the total quantity of the ready-for-use cooling lubricant, of zinc oxide with a mean particle size in the range of 5-500 nm.

Description

The invention relates to the field of cutting metal machining. It concerns cooling lubricants and cooling lubricant concentrates, which are used in these work steps.

Examples of cutting metal machining operations are cutting, drilling, turning on a lathe, milling, polishing, honing or lapping. For these processes, liquid processing agents, so-called cooling lubricants, are needed. Their function consists essentially of reducing abrasion between the tool and the work piece, to remove the heat that is generated, and to remove metal abrasions or shavings. Furthermore, they must prevent discoloration and/or corrosion of the work pieces which are machined.

A review of shaping metal machining processes and processing agents that are conventionally used for that purpose is given, for example, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A15, pp. 479-486. Here, the potential spectrum of available forms of processing agents ranges from oils to oil-in-water emulsions to aqueous solutions. Usually, the base fluids – oil or water – receive the addition of other components, such as, for example, viscosity regulators, defoaming agents or corrosion inhibitors. In oil-based systems, it is particularly conventional to also use lubricant additives, for example, so-called "EP additives." To form emulsions, it is generally necessary to use emulsifiers; in many cases, the agents are also stabilized with biocides.

As oil components, it is preferred today to use paraffin or mineral oils. In addition, one can consider using so-called synthetic lubricants ("synthetic oils"), such as, for example, polyolefins. Other examples of oil components are ester oils, which can be based on vegetal or animal oils; acetals or dialkyl ethers. By selecting the oils and their mixtures based on properties such as polarity or viscosity, it is possible to formulate metal machining agents, which satisfy the industrial requirements in greatly different fields of use.

To have a sufficient lubricating effect, the cooling lubricants must contain components with lubricating effect. In the case of water-soluble lubricants, which contain no oil phase, polyglycols are frequently used as lubricating components. Although such aqueous coolants are good heat exchangers, their lubricating effect is limited. On the other hand, substantially water-free oils can be used as lubricants. They present a very good lubricating effect and, because of their hydrophobicity, they also protect against corrosion, but their cooling effect is limited because of the low heat capacity of the oils. A compromise that has been widely used, between heat exchange, lubricating effect and protection against corrosion, consists of lubricants in the form of oil-in-water emulsions. The latter generally contain approximately 0.05-5 wt% of an oil phase, which is dispersed with the help of emulsifiers in the form of droplets in the submicrometer and micrometer ranges in the water phase. Corrosion inhibitors constitute another substantial component of such lubricant emulsions.

To improve the lubricating effect of pure oil cooling lubricants (which are also called cutting oils) or of oil containing cooling lubricant emulsions, so-called EP additives are frequently added. The latter can be chosen from phosphorus-, sulfur-, or chlorine-containing organic compounds, in case of less stringent demands pertaining to environmental protection. Sulfur-based organic compounds are used particularly frequently as EP additives.

Sulfurized sperm oil, which in the past was often used as EP additive with overall good application properties, has decreased in importance, because the starting substance which is required for its manufacture is almost unavailable today for reasons pertaining to animal protection. The field of use of fully synthetic sulfur containing compounds, such as dibenzyl disulfide, sulfurized olefins, terpenes and fatty acid esters are limited, for example, because their

corrosiveness is too high for many fields of application. In addition, sulfur compounds are often poorly tolerated by the skin, they evolve an unpleasant odor, in practical use they cause discomfort to persons, and they constitute a health risk.

As EP additive, with an overall optimally balanced property profile, dialkyl oligosulfides, such as, for example, diisononyl pentasulfide, are frequently used today; however, as with the other EP additives of the state of the art, their effect is frequently not satisfactory. In addition, in many cases, the known EP additives present an unsatisfactory price-performance ratio, or the solubility or dispersibility in the base oils is not satisfactory.

Water mixed or pure aqueous cooling lubricants in part frequently undergo biological degradation after a few days or weeks of use. Such degradation at the very least leads to odor problems; however, depending on the microbes present it can also lead to health risks during the application. If the microbes are mucus forming organisms, they can increase the viscosity of the cooling lubricant in an undesired manner, so that its capacity for use is reduced. To prevent or at least restrict these undesired effects caused by biological growth, organic biocides are frequently added to the cooling lubricants. Although they reduce damage caused by biological degradation and consequently prolong the usability of the cooling lubricant, they themselves, due to their toxic effect, can present health risks for the user. In addition, due to the presence of the biocides, the disposal of used cooling lubricants is more difficult. Furthermore, the organic biocides themselves can lead to odor problems during the machining of metal. This can be the case particularly if the organic biocides decompose at the temperatures generated at the place of machining. Such odor problems and health risks occur particularly if formaldehyde splitting agents are used as biocides, or if amines form as degradation or secondary products due to the biocide used. Therefore, there is a demand for biologically stable cooling lubricants, which can be used satisfactorily with a small addition of organic biocides or without any addition of organic biocides at all.

It is known from the pharmaceutical and cosmetic industries that inorganic zinc oxide has an antiseptic effect. It is, therefore, used in ointments, injury protection creams and similar products. For example, from US-A-5 455 023, a mouth rinse is known which contains 3 wt% zinc oxide having a particle size in the range of 5-15 nm. Here the zinc oxide is used because of its antiseptic or "bactericidal" effect.

To disperse zinc oxide in a water phase, it is recommended, according to the presentations "Fine Particle Technology News," September 1999, page 3, to coat the zinc oxide particles with silicon dioxide. As an alternative, the ZnO can be coated with additional polar, water-soluble substances, which contain groups, such as, -NH₂, -OH, and -COOH, to allow binding to the particles.

The problem of the invention is to provide improved cooling lubricants and their concentrates for cutting metal machining, where the use of organic biocides can be omitted, at least to a large extent, while preserving simultaneously a good lubricating effect.

The present invention is based on the observation that zinc oxide having a mean particle size in the sub-micrometer range, so-called "nanoscale" zinc oxide, is not only appropriate as a biocidal additive for cooling lubricants, in addition, depending on the constitution of the surface, it can be used in a stable dispersion in the aqueous or the oily phase of cooling lubricants and thus simultaneously promote the lubricating effect. This nanoscale zinc oxide simultaneously fulfills two tasks, which in the past were performed by different components of cooling lubricants: it stabilizes the cooling lubricants against biological degradation and simultaneously increases the lubricating effect. Thus, it is simultaneously a biocide and a lubrication additive.

On the basis of the existing literature, one can indeed expect a stabilizing action with regard to the biological degradation of the cooling lubricants, but not an increase in the lubricating capacity. By using nanoscale zinc oxide in cooling lubricants, one can thus omit both organic biocides and also lubrication additives (EP additives), or one can minimize the concentration of the latter.

Thus, a first aspect of the invention relates to a cooling lubricant for cutting metal machining, which contains 0.01-1.5 wt%, preferably 0.02-0.2 wt%, with respect to the total quantity of the ready-for-use cooling lubricant, of zinc oxide with a mean particle size in the range of 5-500 nm. Preferably, the zinc oxide presents a mean particle size in the range of 5-100 nm. Here, the primary crystallites can be agglomerated loosely and reversibly to form secondary particles having a size in the micrometer range.

The particle size, as a volume-weighted mean crystallite size, can be determined by X-ray diffraction methods, particularly by Scherrer analysis. The method has been described, for example, in: C. E. Krill, R. Birringer: "Measuring average grain sizes in nanocrystalline materials," *Phil. Mag. A* 77, p. 621 (1998). Accordingly, the volume-weighted average crystallite sizes D can be determined by the equation

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta.$$

Here λ is the wavelength of the X-radiation used, β is the full width at half height of the reflection at the diffraction position 2θ , and K is a constant of order of magnitude 1, whose precise value depends on the crystal shape. One can avoid this uncertainty of K by determining the line broadening as an integral width β_i , where β_i is defined as the area under the X-ray diffraction reflection, divided by its maximum intensity I_0 :

$$\beta_i = 1/I_0 \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(2\theta)d(2\theta)$$

Here, the magnitudes $2\theta_1$ and $2\theta_2$ are the minimum and maximum angular positions of the Bragg reflection on the 2θ axis. $I(2\theta)$ is the measured intensity of the reflection as a function of 2θ . Using this relation, one gets the following equation for the determination of the volume-weighted average crystallite size D :

$$D = \lambda/\beta_i\cos\theta.$$

Alternatively, the particle size can be determined by dynamic light scattering: irradiated laser light is scattered elastically by the particles, which undergo Brownian molecular motion. As a result of the movement of the particles, the scattered light undergoes a frequency shift, which is measured. Because of the Stokes-Einstein relation, it depends directly on the particle size. In a computer assisted calculation, one uses the known solvent viscosity, to convert the frequency shift into particle size and particle distribution.

The nanoscale zinc oxide, which is contained in the cooling lubricants according to the invention, is commercially available.

The nanoparticulate zinc oxide particles can be coated by a surface modification agent. As a result, their redispersibility can be improved and adapted to different dispersants.

As surface modification agent one can consider using, for example, the above cited silicon dioxide. As a result, the hydrophilicity of the zinc oxide surface is increased, so that the dispersibility in water is improved. On the other hand, to render the surface of the zinc oxide particles hydrophobic, and thus to make the particles dispersible in a nonaqueous medium, for example, in oil, one uses, as surface modification agents, compounds which carry the hydrophobic groups, such as, for example, alkyl residues with 8-30 C atoms. Using appropriate anchoring groups, these hydrophobic residues are fixed to the zinc oxide surface. Here one can consider using, for example, fatty acids, fatty alcohols, organic sulfonic acids or organic phosphonic acids with alkyl groups having 8-22, preferably 12-20 C atoms. Furthermore, alkyl alkoxysilanes are suitable, which present at least one alkyl group with 8-30 C atoms. An example of such compounds is dodecyltriethoxysilane. It is preferred to use the surface modification agents in a quantity of approximately 0.5-10 wt%, preferably approximately 1-5 wt%, with respect to the weight of the zinc oxide.

As surface modification agents one can also use emulsifiers of the nonionogenic surfactant type, chosen from at least one of the following groups:

- (1) Products of the addition of 2-30 mol ethylene oxide and/or 0-5 mol propylene oxide to linear fatty alcohols having 8-22 C atoms, to fatty acids having 12-22 C atoms and to alkylphenols having 8-15 C atoms in the alkyl group.
- (2) C_{12/18} fatty acid mono- and -diesters of the products of the addition of 1-30 mol of ethylene oxide to glycerol;
- (3) Glycerolmono- and -diesters and sorbitan mono- and -diesters of saturated and unsaturated fatty acids having 6-22 carbon atoms and their ethylene oxide addition products;
- (4) Alkylmono- and -oligoglycosides having 8-22 carbon atoms in the alkyl residue and their ethoxylated analogs;
- (5) Products of the addition of 15-60 mol ethylene oxide to castor oil and/or hardened castor oil;
- (6) Polyol esters, and particularly polyglycerol esters, such as, for example, polyglycerol polyricinoleates, polyglycerol poly-12-hydroxy stearates or polyglycerol dimerate. Mixtures of compounds of several of these substance classes are also suitable;
- (7) Products of the addition of 2-15 mol ethylene oxide to castor oil and/or hardened castor oil;
- (8) Partial esters based on linear, branched, unsaturated or saturated C_{6/22} fatty acids, ricinoleic acid as well as 12-hydroxystearic acid and glycerol, polyglycerol, pentaerythritol, dipenta-erythritol, sugar alcohols (for example, sorbitol), alkyl glucosides (for example, methyl glucoside, butyl glucoside, lauryl glucoside), as well as polyglucosides (for example, cellulose);
- (9) Mono-, di- and trialkyl phosphates as well as mono-, di- and/or tri-PEG alkyl phosphates and their salts;
- (10) Wool wax alcohols;
- (11) Polysiloxane-polyalkyl-polyether copolymers or corresponding derivatives;
- (12) Mixed esters of pentaerythritol, fatty acids, citric acid and fatty alcohol according to DE-PS 11 65 574 and/or mixed esters of fatty acids having 6-22 carbon atoms, methyl glucose and polyols, preferably glycerol or polyglycerol as well as

(13) polyalkylene glycols.

The products of the addition of ethylene oxide and/or propylene oxide to fatty alcohols, fatty acids, alkylphenols, glycerol mono- and -diesters as well as sorbitan mono- and -diesters of fatty acids and to castor oil represent known, commercially available, products. They are homolog mixtures, whose mean alkoxylation degree corresponds to the ratio of the substance quantities of ethylene oxide and/or propylene oxide and substrate, with which the addition reaction is carried out.

C_{8/18} alkyl mono- and -oligoglycosides, whose manufacture and use are known from the state of the art. Their manufacture is carried out particularly by reacting glucose or oligosaccharides with primary alcohols having 8-18 C atoms. With regard to the glycoside residue, monoglycosides, where the cyclic sugar residue is bound by a glycoside bond to the fatty alcohol, and also oligomer glycosides having an oligomerization degree of up to approximately 8 are suitable. The oligomerization degree is here a statistical average, based on a homolog distribution which is conventionally used for such industrial products.

Typical examples of anionic surface modification agents in the form of emulsifiers are soaps, alkyl benzene sulfonates, alkane sulfonates, olefin sulfonates, alkyl ether sulfonates, glycerol ether sulfonates, α -methyl ester sulfonates, sulfofatty acids, alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, such as, for example, fatty alcohol ether sulfates, glycerol ether sulfates, hydroxy mixed ether sulfates, monoglyceride (ether) sulfates, fatty acid amide (ether) sulfates, mono- and dialkyl sulfosuccinates, mono- and dialkyl sulfosuccinates, sulfotriglycerides, amide soaps, ether carboxylic acids and their salts, fatty acid isethionates, fatty acid sarcosinates, fatty acid taurides, N-acylamino acids, such as, for example, acyl glutamates and acyl aspartates, alkyl oligoglucoside sulfates, protein fatty acid condensates (particularly plant products based on wheat) and alkyl (ether) phosphates. If the anionic surfactants contain polyglycol ether chains, they can present a conventional homolog distribution, but preferably a narrowed homolog distribution.

Furthermore, as surface modification agents, zwitterionic surfactants can be used. Zwitterionic surfactants are surfactant compounds which carry in the molecule at least one quaternary ammonium group and at least one carboxylate and one sulfonate group. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines, such as N-alkyl-N,N-dimethylammonium glycinate, for example, cocoa alkyl dimethylammonium glycinate, N-acylamino-propyl-N,N-dimethylammonium glycinate, for example, cocoa acylaminopropyldimethylammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazolines each having 8-18 C atoms in the alkyl or acyl group as well as cocoa acylaminoethylhydroxyethylcarboxymethyl glycinate. It is particularly preferred to use the fatty acid amide derivative which is known by the CTFA name cocamidopropyl betaine. Other suitable emulsifiers are ampholytic surfactants. Ampholytic surfactants are surfactant compounds which contain, besides a C_{8/18} alkyl or acyl group in the molecule at least one free amino group and at least one -COOH- or -SO₃H- group, and which are capable of forming inner salts. Examples of appropriate ampholytic surfactants are N-alkyl glycines, N-alkyl propionic acids, N-alkyl aminobutyric acids, N-alkyliminodipropionic acids, N-hydroxy[*sic*; hydroxy]ethyl-N-alkylamidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkylaminopropionic acids and alkylaminoacetic acids each having approximately 8-18 C atoms in the alkyl group. Particularly preferred ampholytic surfactants are N-cocoalkylaminopropionate, cocoacylaminoethylaminopropionate and C_{12/18} alkyl sarcosine. Besides the ampholytic

emulsifiers, one can also use quaternary emulsifiers, where those of the ester quat type, preferably methyl quaternized difatty acid triethanolamine ester salts, are particularly preferred.

Other possible surface modification agents are:

- a) Thiols having the general formula HSR^1 , where R^1 denotes an acyclic or cyclic aliphatic, araliphatic, alkyl aromatic or aromatic residue having 5-30 carbon atoms, which can additionally be substituted with one or more substituents from the group ONO_2 , NO_2 , Cl , Br , CN , SO_3M or OSO_3M , where M denotes hydrogen or an alkali metal.
- b) Thioethers having the general formula $\text{R}^1\text{S}_x\text{R}^2$, where R^1 and R^2 each can have the same meaning as described for R^1 under a), and they may be identical or different, and x stands for a whole number between 1 and 12.

Protective colloids which are suitable as surface modification agents are, for example, natural water-soluble polymers, such as, for example, gelatins, caseine, gum arabic, alginic acid, sodium alginate, lysalbinic acid, starch, albumin, water-soluble derivatives of water-insoluble polymeric natural substances, such as, for example, cellulose ethers, such as, methylcelluloses, hydroxyethylcelluloses, carboxymethylcelluloses or modified carboxymethylcelluloses. Hydroxyethyl starch or hydroxypropyl guar, as well as synthetic water-soluble polymers, such as, for example, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, polyalkylene glycols, polyaspartic acid and polyacrylates.

In the simplest case, the zinc oxide particles are coated with the surface modification agent by mixing the zinc oxide particles and the surface modification agents together in an appropriate dispersion medium and optionally at elevated temperature, followed by isolation from the dispersion medium, for example, by filtration, sedimentation, centrifugation or by distillation of the dispersant. Possible dispersants, depending on the chemical nature of the surface modification agent, are water or inorganic solvents, such as, alcohols, ketones, ethers or dispersants having a lower polarity, such as liquid linear, cyclic or aromatic hydrocarbons.

In an embodiment of the invention, the cooling lubricant can be in the form of an oil-free water phase, in which the zinc oxide is dispersed. In an alternate embodiment, the cooling lubricant is in the form of an oil, in which the zinc oxide is dispersed. As mentioned in the introduction, these two embodiments of cooling lubricants present different advantages and disadvantages. For dispersion in a water phase, it is particularly advantageous to use zinc oxide which has either undergone no surface modification or which has been surface modified with a hydrophilic substance. For example, one can use zinc oxide which has been coated with silicon dioxide. If the zinc oxide is to be dispersed in oil, it is preferred to coat it with a hydrophobic surface modification agent, such as, for example, with dodecyltriethoxysilane or isostearic acid.

In a more preferred embodiment, the cooling lubricant is in the form of an oil-in-water emulsion, in whose water phase the zinc oxide is dispersed. An alternate embodiment consists in dispersing the zinc oxide in the oil phase of the oil-in-water emulsion. Depending on how the emulsion is manufactured and depending on the surface modification of the zinc oxide, one can achieve one or the other embodiment. It is also possible to use ZnO in the water and the oil phase. If the zinc oxide is to be dispersed in the oil phase, it is preferred to add it in the hydrophobic surface modified form to the oil-containing concentrate of the coating lubricant, before preparing the ready-for-use emulsion from the concentrate by dilution with water. For the dispersion in the water phase, it is preferred to use zinc oxide with a hydrophilic surface, and to add the latter to the already prepared oil-in-water emulsion.

If the terms "oil" or "oil phase" is used in the context of this closure, it denotes substances which are liquid at the temperature of use, which cannot be mixed in all possible ratios with water, and which preferably are substantially insoluble in water and present a higher viscosity than water. For example, the oil can be chosen from paraffinic or naphthenic mineral oils, polyolefins, ester oils, acetals or dialkyl ethers. Ester oils denote esters of carboxylic acids having 10-24 C atoms, which are preferably of animal or vegetal origin, with monovalent or polyvalent alcohols. Examples of such ester oils are the so-called triglycerides, glycerol fatty acid esters, which are preferably of vegetal or animal origin, that is preferably so-called "native oils." However, the ester oils can also be chemical conversion products, for example, reesterification products of such native oils. Furthermore, acetals or dialkyl ethers are suitable as oil phase, if they present a number of C atoms which satisfies the above given definition of an "oil." This is the case, for example, with acetals or dialkyl ethers which present 10-24 C atoms.

The cooling lubricants according to the invention, in the form of oil-in-water emulsions, can contain additional components, which are mentioned in the state of the art of this field of application. Examples are emulsifiers and corrosion inhibitors. One main aspect of the invention is that one can omit the use of organic biocides because of the biostatic properties of zinc oxide.

Examples of possible corrosion inhibitors are salts of carboxylic acids having the formula (I),



in which R^3 denotes an aliphatic, linear or branched hydrocarbon residue having 5-23 carbon atoms and 0 or 1-5 double bonds or a $R^4\text{-Ph-COCH=CH}$ group, where R^4 stands for a linear or branched alkyl residue having 8-18 carbon atoms, and Ph for a phenyl group. Furthermore, R^3 can represent an aromatic residue.

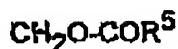
Typical examples are the fatty acids capronic acid, caprylic acid, capric acid, isononanoic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, isostearic acid, oleic acid, elaidic acid, petroselinic acid, linoleic acid, linolenic acid, elaeostearic acid, arachic acid, gadoleic acid, arachidonic acid, behenic acid, erucic acid and clupanodonic acid, as well as their industrial mixtures, as produced, for example, in the pressurized cleavage of natural fats and oils. It is preferred to use carboxylic acids having the formula (I), in which R^3 stands for alkyl residues having 5-17 carbon atoms.

Examples of substituted carboxylic acids are found in the group of the alkylbenzoyl acrylic acids. It is particularly preferred to use 3-(p-dodecylbenzoyl)acrylic acid.

The mentioned acids can be used particularly as alkali, alkaline earth, ammonium, alkylammonium and/or zinc salts.

An additional group of corrosion inhibitors that can be used consists of anionic surfactants of the type of the petroleum sulfonates. They are sulfoxidation products of paraffin fractions having an average of 6-30, particularly 10-20 carbon atoms. The petroleum sulfonates can also be considered secondary alkane sulfonates, where alkali or alkaline earth metals, ammonium or alkyl ammonium constitute potential counterions. It is preferred to use petroleum sulfonate in the form of their sodium or calcium salts.

As an additional group of corrosion inhibitors, one can consider using sulfonation products of unsaturated fatty acid glyceride esters having the formula (II), so-called "sulfotriglycerides" or "sulfoils."



|



(II)

|



in which R^5CO stands for an unsaturated acyl residue having 16-24 carbon atoms and 1-5 double bonds, and R^6CO and R^7CO , independently of each other, denote acyl residues having 6-24 carbon atoms and 0 or 1-5 double bonds.

Sulfotriglycerides are known substances which can be obtained, for example, by the addition of sulfotrioxide or chlorosulfonic acid to unsaturated triglycerides, particularly rapeseed oil or sunflower oil. In this connection, reference is made to the Patents (Offenlegungsschrift) DE-A1 39 36 001 and DE-A1 41 18 955 of the applicant, in which the manufacture as well as the corrosion inhibiting and self emulsifying properties of sulfotriglycerides are described. For the purpose of the agents according to the invention, it is preferred to use sulfonated rapeseed oil in the form of sodium, calcium, ammonium or alkylammonium salt.

As corrosion inhibitors, one can also use – alone or in combination – alkanolamines and their salts, particularly carboxylic acid salts, sulfonates, organic boron compounds, particularly boric acid esters, fatty acid amides, aminodicarboxylic acids, dimer fatty acids, phosphoric acid esters, thiophenic acid esters, dialkyl dithiophosphates, mono- and dialkylaryl sulfonates, benzotriazoles and polyisobutene succinic acid derivatives, which in part also present emulsifying properties.

Possible emulsifiers are the products of the addition of ethylene oxide and/or propylene oxide to compounds with acidic hydrogen atoms or fatty acid esters. They include, for example, alkoxylation products of fatty alcohols, alkylphenols, fatty acids, fatty amines, fatty acid methyl esters and sorbitan esters, which can be prepared by the known methods of the state of the art.

Typical examples are the products of the addition of an average 1-20, preferably 2-10 mol ethylene oxide and 0 or 1-5 mol propylene oxide to fatty alcohols having 6-22 carbon atoms, alkyl phenols having 4-12 carbon atoms in the alkyl residue as well as fatty acids, fatty amines and fatty acid esters each having 6-22 carbon atoms in the fatty residue. It is particularly preferred to use products of the addition of 2-10 mol ethylene oxide to lauryl or $\text{C}_{12/14}$ total fatty alcohol (conventional or narrowed homolog distribution) to octylphenol, lauric or $\text{C}_{12/14}$ cocofatty acid, laurylamine, cocofatty acid methyl ester and/or sorbitan monolaurate.

For cooling lubricants which are used particularly in machining processes one can use, besides the mentioned nonionic emulsifiers, anionic surfactants, such as, for example, soaps, sulfonates and alkyl phosphates. Typical examples of this group of compounds are alkali soaps of fatty acids, naphthenic soaps, alkylaryl sulfonates, alkane sulfonates, alkylbenzene sulfonates, alkyl sulfates and alkyl ether sulfates.

For the use of the cooling lubricant emulsion in very soft water, it is particularly advantageous to use the following combination as emulsifier system:

- a) Ethoxylates/propoxylates of fatty alcohols having 8-18 C atoms in the alcohol with 2-6 ethylene oxide units and 4-8 propylene oxide units, and

b) Fatty alcohols and/or fatty alcohol propoxylates having 12-24 C atoms in the alcohol and 0-3 propylene oxide units and/or distillation residue of these fatty alcohols

in a weight ratio a:b = 1:0.3 to 0.3:1.

This emulsifier system is described in greater detail in DE-A-197 03 083.

The ready-for-use cooling lubricant emulsion according to the invention contains, in addition to zinc oxide, the following base components, preferably in the following quantities:

0.05-5 wt% oil,

0.03-5 wt% emulsifiers,

0.03-4 wt% corrosion inhibitors

and, as a remainder to make 100 wt%, water as well as optionally additional processing agents or active ingredients.

In principle, the cooling lubricants according to the invention, which may be pure aqueous cooling lubricants, cutting oils or the preferred cooling lubricant emulsions, can be prepared by mixing the individual components at the site of use. However, in general the users of cooling lubricants do not mix on site. Rather, they prefer to use either ready-for-use cutting oils or concentrates for aqueous cooling lubricants or water-mixed cooling lubricant emulsions, where the ready-for-use cooling lubricant is prepared from these concentrates by mixing with the appropriate quantity of water.

Therefore, another aspect of the invention relates to a concentrate for the preparation of a cooling lubricant emulsion in the form of an oil-in-water emulsion, in whose oil phase the zinc oxide is dispersed. This concentrate preferably contains the following components:

10-70 wt% oil,

7-50 wt% emulsifiers,

7-40 wt% corrosion inhibitors,

1-25 wt% of the zinc oxide, preferably in hydrophobic form,

and optionally water as well as additional active ingredients or processing agents.

By mixing this concentrate with water, preferably in a ratio of 0.5-10 parts by weight concentrate and 99.5-90 parts by weight water, one obtains the ready-for-use oil-in-water emulsion with zinc oxide dispersed in the oil phase.

The cooling lubricants according to the invention can be used for cutting metal machining. Therefore, another aspect of the invention relates to such work procedures. As far as content is concerned, this is equivalent to the use of cooling lubricants, which contain 0.01-1.5 wt% zinc oxide with an average particle size in the range of 5-500 nm, preferably in the range of 5-100 nm, for cutting metal machining. Examples of such work procedures were listed in the introduction. In this context, it is recommended to adapt the composition of the cooling lubricant to the properties of the metal to be machined. This applies particularly to the selection of the corrosion inhibitors. For machining steel and other iron containing alloys, particularly well suited cooling lubricants are those which contain as corrosion inhibitors anions of carboxylic acids having 6-12 C atoms. Common examples thereof are 2-ethylhexanoic acid and isononanoic acid. These acids are frequently used together with triethanolamine, because such a combination promotes the anticorrosion effect. For machining aluminum and alloys thereof it is preferred to choose cooling lubricants, which contain, as corrosion inhibitors, alkylphosphonic acids having 4-18, preferably 6-12 C atoms in the alkyl group. For example, one can use octylphosphonic acid. For processing nonferrous metals, such as, for example, copper, bronze or brass, it is preferred to use cooling lubricants, which contain so-called nonferrous metal inhibitors. They

can be chosen, for example, from the group of the triazoles, in particular from benzotriazoles and tolyl triazoles.

Embodiment examples

Abrasion/wear tests

To test the lubricating effect, abrasion/wear tests were carried out using a Reichert scale (Company Sommer & Runge, Berlin) with a measuring length of 100 m. Here, for each test, a quantity of 25 mL of the cooling lubricant was used. The cooling lubricant concentrations used were those referred to below as concentrate A and concentrate B, with the indicated composition with different parts by weight of zinc oxide, where the parts by weight of zinc oxide refer to the parts by weight of concentrate before it is mixed with zinc oxide. The concentrates which had been mixed with zinc oxide, and, for comparison, concentrates without zinc oxide, were used in a 5% preparation in water. The primary crystallite size of the ZnO was in the range 10-20 nm.

Composition concentrate A (parts by weight; without EP additive. Abbreviations: FS = fatty acid, FA = fatty alcohol, JZ = iodine number. EO = ethylene oxide)

- 11.3 water
- 8.0 boric acid
- 10.0 monoethanolamine
- 0.9 potassium hydroxide
- 1.8 glycerol
- 7.0 FS ethyl hexyl ester, C₈₋₁₂
- 3.0 trimethylolpropane trioleate
- 11.0 mineral oil, paraffinic
- 9.0 FS. caprylic
- 0.5 FA + 20 EO. C₁₆₋₁₈
- 21.0 FA + 2 EO, oleyl cetyl. vegetal
- 2.5 FA + 10 EO. Oleyl/cetyl. JZ 45/50
- 3.0 diethylene glycol monobutyl ether

1.0 FS. Isononanoic, 3,5,5-trimethylhexanoic acid. Measurements with Reichert scale yielded the results indicated in the tables below. The tables contain the size of the wearing surface as well as an indication of the measuring length in meters. The initially loud abrasion caused noise decreased after X m, because an even lubrication starts at that time.

1. Reference 1 concentrate A without addition (comparison)
2. Concentrate A + 20.9% ZnO
3. Concentrate A + 10% ZnO
4. Concentrate A + 5% ZnO
5. Concentrate A + 2.5% ZnO
6. Concentrate A + 1% ZnO

Table

Abrasion/wear test using the Reichert scale, filling volume 25 mL, 100 m measuring length

The samples were used in a 5% preparation in water

No.	Noise [m]	Measured surface area [mm ²]	Surface area ellipse [mm ²]
Ref. 1	40	4.3 x 5.9	19.9
2	24	4.7 x 3.5	12.9
3	27	4.0 x 5.0	15.7
4	30	4.0 x 5.3	16.6
5	34	4.1 x 5.5	17.7
6	38	4.1 x 5.6	18.0

In an additional test series, the same procedure was used, with concentrate B as emulsion concentrate

Composition concentrate B: (parts by weight, without EP additive. Abbreviations: FS = fatty acid, FA = fatty alcohol, JZ = iodine number. EO = ethylene oxide, PO = propylene oxide)

15.0 mineral oil, paraffinic
 7.0 FS triglyceride, colza oil
 9.5 FS, isononanoic, 3,5,5-trimethylhexanoic acid
 9.5 FS, caprylic
 5.0 triethanolamine
 8.4 FA + 3 EO + 6 PO, C₁₂₋₁₄
 8.4 FA + 2 PO, oleyl cetyl
 13.6 FA, residue, [unges.; possibly: ungesäubert = uncleaned]
 15.5 potassium hydroxide, 50%
 4.0 ether carboxylic acid. FA C₁₂₋₁₄ + 2.5 EO. Na salt

The results, which were obtained using a procedure analogous to the preceding one, are summarized in the following table.

Ref. 2: without ZnO

7. Incorporate 2% ZnO in concentrate B
8. Incorporate 2% modified ZnO (5% dodecyltriethoxysilane)
9. Incorporate 2% modified ZnO (1% dodecyltriethoxysilane)

Table

Abrasion/wear test on the Reichert scale, filling volume 25 mL, 100 m measuring length

The samples were used in a 5% preparation in water

No.	Noise [m]	Measured surface area [mm ²]	Surface area ellipse [mm ²]
Ref. 2	>100	5.0 x 7.4	29.0
7	47	5.9 x 4.4	20.4
8	47	6.0 x 4.4	20.7
9	45	6.0 x 4.3	20.2

Furthermore, tests on the biological stability of ready-for-use cooling lubricant emulsions were carried out.

To carry out the tests, 800 mL of an emulsion of the cooling lubricant to be tested (concentrate B 5% preparation in tap water addition of 0.1 wt% ZnO (Example 1) or 0.2 wt% ZnO (Example 2), with respect to the finished emulsion) are used. The primary crystallite size of the ZnO was in the range 10-20 nm.

The solution was aerated in a glass beaker during the day in a light stream; in the night, the aeration was interrupted.

To approximate actual conditions as much as possible, losses due to evaporation were compensated by the addition of water at regular intervals.

The contamination with microorganisms was carried out by the weekly addition of 8 mL of an inoculation solution, whose preparation is described below.

The duration of a test was 4-12 weeks. If interfering changes occurred before the expiration of that duration, the test could be interrupted.

The inoculation solution is prepared by mixing equal parts of microbially contaminated solutions (stock solutions) with 3 cooling lubricant products.

The stock solutions were prepared by contaminating solutions of the products with microorganisms using the already described test procedure.

Inoculation cycle test

Number of microbes (bacteria) after the indicated test duration, each time before the inoculation solution was added. The pH was adjusted, if necessary, with KOH before the first test day. Initial values: comparison: 9.06; Example 1: 9.03; Example 2: 9.03.

Microbial counts of each inoculation solution to be added

Inoculation solution No.	Microbes (bacteria)
1	1.2×10^6
2	6×10^6
3	3×10^6
4	4.2×10^6
5	6.8×10^6
6	12×10^6
7	3.6×10^6
8	3.2×10^6

Result

Test duration	Comparison: Concentrate B	Example 1: Concentrate B + 0.1% ZnO	Example 2: Concentrate B + 0.2% ZnO
1 day	<10 pH 9.12	<10 pH 9.05	<10 pH 9.04
1 week	>10 ⁷ pH 8.3	<10 pH 8.93	<10 pH 8.93
2 weeks	>10 ⁷ pH 8.27	3 x 10 ² pH 8.93	9 x 10 ² pH 8.94
3 weeks	9 x 10 ⁶ pH 8.35	6 x 10 ² pH 8.86	6 x 10 ² pH 8.86
4 weeks	>10 ⁷ pH 8.48	7.3 x 10 ⁴ pH 8.89	1.6 x 10 ⁴ pH 8.91
5 weeks	2.1 x 10 ⁷ pH 8.44	2.3 x 10 ⁶ pH 8.92	5.5 x 10 ⁶ pH 8.93
6 weeks	1.4 x 10 ⁷ pH 8.53	6 x 10 ⁵ pH 8.89	6 x 10 ⁶ pH 8.99
7 weeks	>10 ⁷ pH 8.51	4 x 10 ⁵ pH 9.04	2 x 10 ⁵ pH 9.08
8 weeks	1.9 x 10 ⁷ pH 8.75	3 x 10 ⁵ pH 9.16	5.1 x 10 ⁵ pH 9.18

Observations after an 8-week test duration

Comparison

Coarsened emulsion, creamy layer swimming on top, moldy odor;

Examples 1 and 2

Emulsion finer than comparison, no cream formation, neutral odor.

Claims

1. Cooling lubricant for cutting metal machining, containing 0.01-1.5 wt%, with respect to the total quantity of the ready-for-use cooling lubricant, of zinc oxide with a mean particle size in the range of 5-500 nm.
2. Cooling lubricant according to Claim 1, characterized in that the zinc oxide has a mean particle size in the range of 5-100 nm.
3. Cooling lubricant according to one or both of Claims 1 and 2, characterized in that it is in the form of an oil-free water phase, in which the zinc oxide is dispersed.
4. Cooling lubricant according to one or both of Claims 1 and 2, characterized in that it is in the form of an oil, in which the zinc oxide is dispersed.
5. Cooling lubricant according to one or both of Claims 1 and 2, characterized in that it is in the form of an oil-in-water emulsion, in whose water phase the zinc oxide is dispersed.

6. Cooling lubricant according to one or both of Claims 1 and 2, characterized in that it is in the form of an oil-in-water emulsion, in whose oil phase the zinc oxide is dispersed, where the surfaces of the zinc oxide particles have been rendered hydrophobic.
7. Cooling lubricant according to one of Claims 4-6, characterized in that the oil is chosen from paraffinic or naphthenic mineral oils; polyolefins, ester oils, acetylene or dialkyl ethers.
8. Cooling lubricant according to one of Claims 5 or 6, characterized in that it contains emulsifiers and/or corrosion inhibitors as other components.
9. Cooling lubricant according to one of Claims 5 or 6, characterized in that it contains, with respect to the total quantity of the cooling lubricant, and in addition to zinc oxide, 0.05-5 wt% oil, 0.03-5 wt% emulsifiers, 0.03-4 wt% corrosion inhibitors, and, as the remainder to make 100 wt%, water as well as optionally additional processing agents and active ingredients.
10. Concentrate for the manufacture of a cooling lubricant according to Claim 6, which contains, with respect to the total quantity of the concentrate 10-70 wt% oil, 7-50 wt% emulsifiers, 7-40 wt% corrosion inhibitors, and 1-25 wt% zinc oxide and optionally water as well as additional active ingredients or processing agents, where the proportions of the components must be chosen such that the total quantity of concentrate is 100 wt%.
11. Method for the cutting machining of metals using a cooling lubricant according to one or more of Claims 1-9.

- Empty page -



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 09 997 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 10 M 125/10
C 10 M 173/00
B 23 Q 11/00
// C10N 30:16,30:06

⑪ Aktenzeichen: 100 09 997.1
⑫ Anmeldetag: 2. 3. 2000
⑬ Offenlegungstag: 6. 9. 2001

DE 100 09 997 A 1

⑦ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:
Lange, Ilona, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Roth,
Marcel, Dr., 40591 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ④ Kühlschmierstoff und Kühlschmierstoffkonzentrat enthaltend feinteiliges Zinkoxid
- ⑤ Kühlschmierstoff für die spanabhebende Metallbearbeitung, enthaltens 0,01 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des anwendungsfertigen Kühlschmierstoffs, Zinkoxid mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm.

DE 100 09 997 A 1

DE 100 09 997 A 1

Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der spanabhebenden Bearbeitung von Metallen. Sie betrifft Kühlschmierstoffe und Kühlschmierstoffkonzentrate, die bei diesen Arbeitsschritten eingesetzt werden.

Beispiele für die spanabhebende Bearbeitung von Metallen sind Schneiden, Bohren, Drehen, Fräsen, Schleifen, Honen oder Läppen. Für diese Prozesse werden flüssige Hilfsmittel, sogenannte Kühlschmierstoffe, benötigt. Diese haben im wesentlichen die Aufgabe, die Reibung zwischen Werkzeug und Werkstück zu verringern, die entstehende Wärme abzuführen und Metallabrieb bzw. Späne zu entfernen. Weiterhin müssen sie eine Verfärbung und/oder eine Korrosion der bearbeiteten Werkstücke verhindern.

Ein Überblick über die formgebenden Metallbearbeitungsprozesse und die hierfür üblicherweise verwendeten Hilfsmittel ist beispielsweise Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A15, 479-486 zu entnehmen. Das Spektrum der Antriebsformen der in Betracht kommenden Hilfsmittel reicht dabei von Ölen über Öl-in-Wasser-Emulsionen bis hin zu wässrigen Lösungen. Üblicherweise werden den Basisflüssigkeiten - Öl oder Wasser - weitere Komponenten wie beispielsweise Viskositätsregulatoren, Entschäumer oder Korrosionsinhibitoren zugesetzt. Speziell bei öl-basierten Systemen sind weiterhin Schmieradditive, beispielsweise sogenannte "EP-Additive", gebräuchlich. Für die Bildung von Emulsionen ist in der Regel der Einsatz von Emulgatoren erforderlich; in vielen Fällen werden die Mittel zudem durch Biozide stabilisiert.

Als Ölkomponenten werden heutzutage vorzugsweise Paraffin- oder Mineralöle eingesetzt. Daneben kommen auch sogenannte synthetische Schmiermittel ("synthetische Öle") wie beispielsweise Polyolefine in Betracht. Weitere Beispiele von Ölkomponenten sind Esteröle, die auf pflanzlichen oder tierischen Ölen basieren können, Acetale oder Dialkylether. Durch die Auswahl der Öle und ihrer Mischungen nach Eigenschaften wie Polarität oder Viskosität lassen sich Metallbearbeitungsmittel formulieren, die die technischen Anforderungen für die unterschiedlichsten Einsatzgebiete erfüllen.

Um eine ausreichende Schmierwirkung zu entfalten, müssen die Kühlschmierstoffe schmierend wirkende Komponenten enthalten. Bei wasserlöslichen Kühlschmierstoffen, die keine Ölphase enthalten, werden als Schmierkomponente häufig Polyglykole eingesetzt. Derartige wässrige Kühlschmierstoffe bewirken zwar eine gute Wärmeabfuhr, ihre Schmierwirkung ist jedoch beschränkt. Andererseits kann man als Kühlschmierstoffe im wesentlichen wasserfreie Öle einsetzen. Diese zeigen sehr gute Schmierwirkung und infolge ihrer Hydrophobie auch Korrosionsschutzwirkung, wegen der geringen Wärmekapazität der Öle ist die Kühlwirkung jedoch eingeschränkt. Einen verbreitet eingesetzten Kompromiß hinsichtlich Wärmeabfuhr, Schmierwirkung und Korrosionsschutz stellen Kühlschmierstoffe in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen dar. Diese enthalten in der Regel etwa 0,05 bis etwa 5 Gew.-% einer Ölphase, die mit Hilfe von Emulgatoren in Form von Tröpfchen im Submikrometer- und Mikrometerbereich in der Wasserphase dispergiert ist. Ein weiterer wesentlicher Bestandteil derartiger Kühlschmierstoffemulsionen sind Korrosionsinhibitoren.

Zur Verbesserung der Schmierwirkung von rein öligen Kühlschmierstoffen (die auch als Schneidöle bezeichnet werden) oder von ölhaltigen Kühlschmierstoffemulsionen werden häufig sogenannte EP-Additive zugesetzt. Diese können ausgewählt sein aus Phosphor-, Schwefel- oder bei verringerten Ansprüchen an Umweltschutz auch Chlorhaltigen organischen Verbindungen. Insbesondere werden häufig Schwefel-organische Verbindungen als EP-Additive eingesetzt.

Das als EP-Additiv mit insgesamt guten Anwendungseigenschaften früher vielfach eingesetzte geschwefelte Spermöl verlor seine Bedeutung, da der Ausgangsstoff zu seiner Herstellung aus Gründen des Tierschutzes heute kaum mehr verfügbar ist. Die Einsatzgebiete für vollsynthetische schwefelhaltige Verbindungen wie Dibenzyldisulfid, geschwefelte Olefine, Terpene und Fettsäureester sind eingeschränkt beispielsweise durch ihre für zahlreiche Anwendungsgebiete zu hohe Korrosivität. Schwefelverbindungen weisen darüber hinaus in vielen Fällen eine unbefriedigende Hautverträglichkeit sowie einen unangenehmen Geruch auf, was im praktischen Gebrauch zur Belästigung und zur Gesundheitsgefährdung von Personen führt.

Als EP-Additiv mit dem insgesamt ausgewogensten Eigenschaftsprofil sind heute vielfach Dialkyloligosulfide wie z. B. Dilononylpentasilulfid im Gebrauch, die jedoch wie die übrigen EP-Additive des Stands der Technik häufig keine befriedigende Wirkung zeigen. Darüber hinaus ist bei den bekannten EP-Additiven das Preis-Leistungs-Verhältnis in vielen Fällen nicht zufriedenstellend bzw. die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in den Grundölen nicht ausreichend.

Insbesondere wassergemischte oder rein wässrige Kühlschmierstoffe leiden häufig nach wenigen Einsatztagen bis -wochen unter biologischem Befall. Dies führt zumindest zu Geruchsbelästigungen, kann jedoch je nach vorhandenen Keimen auch zu gesundheitlichen Risiken bei der Anwendung führen. Stellen die Keime Schleimbildner dar, können diese die Viskosität des Kühlschmierstoffs auf unerwünschte Weise erhöhen, so daß dessen Einsatzfähigkeit leidet. Um diese unerwünschten, durch biologisches Keimwachstum hervorgerufenen Effekte zu verhindern oder zumindest einzuschränken, setzt man den Kühlschmierstoffen häufig organische Biozide zu. Diese vermindern zwar die Beeinträchtigungen aufgrund biologischer Belastung und verlängern hierdurch die Einsatzfähigkeit des Kühlschmierstoffs, können jedoch wegen ihrer toxischen Wirkung ihrerseits zu einer Gesundheitsgefährdung der Anwender führen. Außerdem wird die Entsorgung verbrauchter Kühlschmierstoffe durch die Anwesenheit der Biozide erschwert. Weiterhin können die organischen Biozide ihrerseits zu Geruchsbelästigungen während der Metallbearbeitung führen. Dies kann insbesondere dann der Fall sein, wenn die organischen Biozide sich bei den an der Bearbeitungsstelle entstehenden Temperaturen zersetzen. Solche Geruchsprobleme und Gesundheitsrisiken treten insbesondere auf, wenn als Biozide Formaldehyd-Abspalter eingesetzt werden oder wenn sich durch das eingesetzte Biozid Amine als Abbau- bzw. Nebenprodukte bilden. Daher besteht ein Bedarf nach biologisch stabilen Kühlschmierstoffen, die mit einem geringeren Einsatz an organischen Bioziden auskommen oder bei denen auf den Zusatz organischer Biozide vollständig verzichtet werden kann.

Aus der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie ist bekannt, daß das anorganische Zinkoxid eine antiseptische Wirkung hat. Daher wird es in Salben, Wundschutzcremes und ähnlichen Produkten eingesetzt. Beispielsweise ist aus der US-A-5 455 023 eine Mundspülung bekannt, die 3 Gew.-% Zinkoxid mit einer Teilchengröße im Bereich von 5 bis 15 nm enthält. Hierbei wird das Zinkoxid wegen seiner antiseptischen bzw. "bakteriziden" Wirkung eingesetzt.

Soll Zinkoxid in einer Wasserphase dispergiert werden, ist es gemäß den Referaten in "Fine Particle Technology

DE 100 09 997 A 1

News", Sept. 1999, Seite 3 empfehlenswert, die Zinkoxidpartikel mit Siliciumdioxid zu überziehen. Alternativ kann das ZnO mit weiteren polaren, wasserlöslichen Substanzen gecooert werden, die zur Anbindung an die Partikel befähigte Gruppen wie $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ enthalten.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, verbesserte Kühlschmierstoffe und deren Konzentrate für die spanabhebende Metallbearbeitung zur Verfügung zu stellen, bei denen auf den Einsatz organischer Biozide zumindest weitgehend verzichtet werden kann und die gleichzeitig eine gute Schmierwirkung aufweisen.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß sich Zinkoxid mit einer mittleren Teilchengröße im Sub-Mikrometer-Bereich, sogenanntes "nanoskaliges" Zinkoxid nicht nur als bloßer Zusatz für Kühlschmierstoffe eignet, sondern daß es je nach Oberflächenbeschaffenheit in der wässrigen oder der öligen Phase von Kühlschmierstoffen stabil dispergierbar ist und dabei gleichzeitig die Schmierwirkung fördert. Dieses nanoskalige Zinkoxid erfüllt also gleichzeitig zwei Aufgaben, die bisher von unterschiedlichen Komponenten von Kühlschmierstoffen wahrgenommen werden mußten: Es stabilisiert zum einen die Kühlschmierstoffe gegen biologischen Befall und erhöht hierbei gleichzeitig die Schmierwirkung. Es ist demnach Biozid und Schmieradditiv in einem. Dabei war aufgrund der Vorliteratur zwar mit einer stabilisierenden Wirkung hinsichtlich biologischem Befall der Kühlschmierstoffe, nicht jedoch mit einer Erhöhung der Schmierfähigkeit zu rechnen. Durch die Verwendung von nanoskaligem Zinkoxid in Kühlschmierstoffen kann demnach sowohl auf organische Biozide als auch auf Schmieradditive (EP-Additive) verzichtet werden, bzw. die Konzentration letzterer kann minimiert werden.

Demnach betrifft die Erfindung in einem ersten Aspekt einen Kühlschmierstoff für die spanabhebende Metallbearbeitung, enthaltend 0,01 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des anwendungsfähigen Kühlschmierstoffs. Zinkoxid mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm. Vorzugsweise weist das Zinkoxid eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 bis 100 nm auf. Dabei können die Primärkristallite lose und reversibel zu Sekundärpartikeln mit einer Größe im Mikrometerbereich agglomeriert sein.

Die Teilchengröße als volumengewichtete mittlere Kristallitgröße ist mit Röntgenbeugungsverfahren, insbesondere über eine Scherrer-Analyse bestimmbar. Das Verfahren ist beispielsweise beschrieben in: C. E. Krill, R. Birringer: "Measuring average grain sizes in nanocrystalline materials", Phil. Mag. A 77, S. 621 (1998). Demnach kann die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße D bestimmt werden durch den Zusammenhang

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta.$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, β ist die volle Breite auf halber Höhe des Reflexes an der Beugungsposition 2θ . K ist eine Konstante der Größenordnung 1, deren genauer Wert von der Kristallform abhängt. Man kann diese Unbestimmtheit von K vermeiden, indem man die Linienverbreiterung als integrale Breite β_i bestimmt, wobei β_i definiert ist als die Fläche unter dem Röntgenbeugungsreflex, geteilt durch dessen maximaler Intensität I_0 :

$$\beta_i = 1/I_0 \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(2\theta)d(2\theta)$$

Dabei sind die Größen $2\theta_1$ und $2\theta_2$ die minimale und maximale Winkelposition des Bragg-Reflexes auf der 2θ -Achse. $I(2\theta)$ ist die gemessene Intensität des Reflexes als Funktion von 2θ . Unter Verwendung von diesem Zusammenhang ergibt sich als Gleichung zur Bestimmung der volumengewichteten mittleren Kristallitgröße D:

$$D = \lambda/\beta_i\cos\theta$$

Alternativ kann die Teilchengröße durch dynamische Lichtstreuung bestimmt werden: Eingestrahles Laserlicht wird an den Partikeln, die der Brown'schen Molekularbewegung unterliegen, elastisch gestreut. Durch die Bewegung der Teilchen erhält das Streulicht eine Frequenzverschiebung, welche gemessen wird. Sie hängt aufgrund der Stokes-Einstein-Beziehung direkt mit der Teilchengröße zusammen. Rechnerunterstützt wird bei bekannter Lösungsmittelviskosität die Frequenzverschiebung in Partikelgröße und -verteilung umgerechnet.

Das in den erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffen enthaltene nanoskalige Zinkoxid ist kommerziell erhältlich. Die nanopartikelartigen Zinkoxidteilchen können von einem Oberflächenmodifikationsmittel ummantelt sein. Hierdurch kann ihre Redispersierbarkeit verbessert und unterschiedlichen Dispersionsmitteln angepaßt werden.

Als Oberflächenmodifikationsmittel kommt beispielsweise das vorstehend zitierte Siliciumdioxid in Betracht. Hierdurch erhöht sich die Hydrophilie der Zinkoxidoberfläche, so daß sich die Dispersierfähigkeit in Wasser verbessert. Um die Oberfläche der Zinkoxidpartikel hingegen zu hydrophobieren und die Partikel hierdurch dispergierbar in einem nicht wässrigen Milieu, beispielsweise in einem Öl, zu machen, setzt man als Oberflächenmodifikationsmittel Verbindungen ein, die hydrophobe Gruppen wie beispielsweise Alkylreste mit 8 bis 30 C-Atomen tragen. Über geeignete Ankergruppen werden diese hydrophoben Reste an der Zinkoxidoberfläche fixiert. Hierbei kann es sich beispielsweise um Fettsäuren handeln, die mindestens eine Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen aufweisen. Weiterhin sind Alkylalkoxysilane geeignet, die mindestens eine Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen aufweisen. Ein Beispiel hierfür ist Dodecyltriethoxysilan. Vorzugsweise setzt man die Oberflächenmodifikationsmittel in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% bezogen auf die Masse des Zinkoxids ein.

Als Oberflächenmodifikationsmittel kommen weiterhin Emulgatoren vom Typ der nichtionogenen Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole

DE 100 09 997 A 1

mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;

(2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;

(3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;

(4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;

(5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

(6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimicat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;

(7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

(8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C₂₂-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Lauryl-glucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);

(9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;

(10) Wollwachsalkohole;

(11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;

(12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin

oder Polyglycerin sowie

(13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Typische Beispiele für anionische Oberflächenmodifikationsmittel in Form von Emulgatoren sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfonfettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate wie beispielsweise Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Weiterhin können als Oberflächenmodifikationsmittel zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammonium-glycinat, N-Acylamino-propyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylaminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methyl-quaternierte Difeusäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Weiter kommen als Oberflächenmodifikationsmittel in Frage:

- Thiole der allgemeinen Formel HSR¹, wobei R¹ einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, arylphatischen, alkyaromatischen oder aromatischen Rest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, der zusätzlich mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe ONO₂, NO₂, Cl, Br, CN, SO₃M oder OSO₃M substituiert sein kann, wobei M Wasserstoff oder ein Alkalimetall bedeutet.
- Thioether der allgemeinen Formel R¹-S_x-R², wobei R¹ und R² jeweils für sich die gleiche Bedeutung haben wie für R¹ unter a) beschrieben und gleich oder verschieden sein können, und x eine ganze Zahl zwischen 1 und 12 be-

DE 100 09 997 A 1

deutet.

Als Oberflächenmodifikationsmittel geeignete Schutzkolloide sind z. B. natürliche wasserlösliche Polymere wie z. B. Gelatine, Casein, Gummi arabicum, Alginsäure, Natriumalginat, Lysalbinsäure, Stärke, Albumin, wasserlösliche Derivate von wasserunlöslichen polymeren Naturstoffen wie z. B. Celluloseether wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose oder modifizierte Carboxymethylcellulose, Hydroxyethyl-Stärke oder Hydroxypropyl-Guar, sowie synthetische wasserlösliche Polymere, wie z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyalkylenglycole, Polyasparaginsäure und Polyacrylate.

Man überzieht die Zinkoxidpartikel mit dem Oberflächenmodifikationsmittel im einfachsten Falle dadurch, daß man Zinkoxidpartikel und Oberflächenmodifikationsmittel in einem geeigneten Dispergiemedium miteinander evtl. bei erhöhter Temperatur vermischt und anschließend aus dem Dispergiemedium isoliert, beispielsweise durch Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren oder auch durch Abdampfen des Dispergiemediums. Als Dispergiemittel kommen je nach chemischer Natur des Oberflächenmodifikationsmittels Wasser oder organische Lösungsmittel wie Alkohole, Ketone, Ether oder auch weniger polare Dispergiemittel wie flüssige lineare, cyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe in Frage.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann der Kühlschmierstoff als ölfreie Wasserphase vorliegen, in der das Zinkoxid dispergiert ist. In einer alternativen Ausführungsform liegt der Kühlschmierstoff als Öl vor, in dem das Zinkoxid dispergiert ist. Wie einleitend erläutert, weisen diese beiden Ausführungsformen von Kühlschmierstoffen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. Zur Dispergierung in einer Wasserphase eignet sich insbesondere Zinkoxid, das entweder gar nicht oder das mit einem hydrophilen Stoff oberflächenmodifiziert ist. Beispielsweise kommt Zinkoxid in Frage, das mit Siliciumdioxid überzogen ist. Soll das Zinkoxid in Öl dispergiert werden, überzieht man es vorzugsweise mit einem hydrophoben Oberflächenmodifizierungsmittel wie beispielsweise mit Dodecyltriethoxysilan oder Isostearinsäure.

In einer bevorzugteren Ausführungsform liegt der Kühlschmierstoff als eine Öl-in-Wasser-Emulsion vor, in deren Wasserphase das Zinkoxid dispergiert ist. Eine alternative Ausführungsform hierzu besteht darin, daß das Zinkoxid in der Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsion dispergiert ist. Je nach Herstellverfahren für die Emulsion und nach Oberflächenmodifizierung des Zinkoxids kann die eine oder die andere Ausführungsform erreicht werden. Auch der Einsatz von ZnO in der Wasser- und der Ölphase ist möglich. Soll das Zinkoxid in der Ölphase dispergiert sein, setzt man es vorzugsweise in hydrophob oberflächenmodifizierter Form dem ölhaltigen Konzentrat des Kühlschmierstoffs zu, bevor aus diesem durch Verdünnen mit Wasser die anwendungsfähige Emulsion erzeugt wird. Zum Dispergieren in der Wasserphase verwendet man vorzugsweise Zinkoxid mit hydrophiler Oberfläche und gibt dieses der bereits hergestellten Öl-in-Wasser-Emulsion zu.

Wenn im Rahmen dieser Offenbarung von einem "Öl" oder einer "Ölphase" die Rede ist, so sind hiermit bei Anwendungstemperatur flüssige Substanzen gemeint, die sich nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischen lassen und vorzugsweise in Wasser im wesentlichen unlöslich sind und die eine höhere Viskosität als Wasser aufweisen. Beispielsweise kann das Öl ausgewählt sein aus paraffinischen oder naphthenischen Mineralölen, Polyolefinen, Esterölen, Acetalen oder Dialkylethern. Unter Esterölen werden Ester von Carbonsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen, die vorzugsweise tierischen oder pflanzlichen Ursprungs sind, mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verstanden. Beispiele derartiger Esteröle sind sogenannte Triglyceride, Glycerin-Fettsäureester, die vorzugsweise pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sind, also vorzugsweise sogenannte "native Öle" darstellen. Die Esteröle können jedoch auch chemische Umwandlungsprodukte, beispielsweise Umesterungsprodukte derartiger nativer Öle darstellen. Weiterhin sind als Ölphase Acetale oder Dialkyl-ether geeignet, die eine solche Anzahl an C-Atomen aufweisen, das sie der vorstehend gegebenen Definition eines "Öls" genügen. Dies ist beispielsweise der Fall bei Acetalen oder Dialkylethern, die 10 bis 24 C-Atome aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffe in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen können weitere Komponenten enthalten, die im Stand der Technik für dieses Einsatzgebiet genannt sind. Beispiele sind Emulgatoren und Korrosionsinhibitoren. Dabei liegt ein Hauptaspekt der Erfindung darin, daß aufgrund der biostatischen Eigenschaften des Zinkoxids auf organische Biocide verzichtet werden kann.

Als Korrosionsinhibitoren kommen beispielsweise Salze von Carbonsäuren der Formel (I) in Betracht.



In der R^3 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 23 Kohlenstoffatomen und 0 bzw. 1 bis 5 Doppelbindungen oder eine $R^4-Ph-COCH=CH$ -Gruppe, wobei R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und Ph für eine Phenylgruppe steht. Weiterhin kann R^3 einen aromatischen Rest darstellen.

Typische Beispiele sind die Fettsäuren Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Isononansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elacostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure und Clupanodonsäure sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen anfallen. Vorzugsweise werden Carbonsäuren der Formel (I) eingesetzt, in der R^3 für Alkylreste mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen steht.

Beispiele für substituierte Carbonsäuren sind in der Gruppe der Alkylbenzoylacrylsäuren enthalten. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3-(p-Dodecylbenzoyl)acrylsäure.

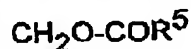
Die genannten Säuren können insbesondere als Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium- und/oder Zinksalze eingesetzt werden.

Als weitere Gruppe von Korrosionsinhibitoren kommen anionische Tenside vom Typ der Petrolsulfonate in Betracht. Hierbei handelt es sich um Sulfoxidationsprodukte von Paraffinfraktionen mit durchschnittlich 6 bis 30, insbesondere 10 bis 20 Kohlenstoffatomen. Die Petrolsulfonate können auch als sekundäre Alkansulfonate aufgefaßt werden, wobei als

DE 100 09 997 A 1

Gegenionen Alkali- oder Erdalkalimetalle, Ammonium oder Alkylammonium in Betracht kommen. Vorzugsweise werden die Petrolsulfonate in Form ihrer Natrium- oder Calciumsalze eingesetzt.

Als weitere Gruppe von Korrosionsinhibitoren kommen Sulfonierungsprodukte ungesättigter Fettsäureglyceridester der Formel (II), sogenannte "Sulfotriglyceride" oder "Sulfoils" in Betracht.



|



(II)

|



in der R^5CO für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und R^6CO und R^7CO unabhängig voneinander für Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen steht.

Sulfotriglyceride stellen bekannte Stoffe dar, die beispielsweise durch Anlagerung von Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure an ungesättigte Triglyceride, insbesondere Rapsöl oder Sonnenblumenöl erhalten werden können. In diesem Zusammenhang sei auf die Offenlegungsschriften DE-A1 39 36 001 und DE-A1 41 18 955 der Anmelderin verwiesen, in denen die Herstellung und die korrosionsinhibierenden und selbstemulgierenden Eigenschaften der Sulfotriglyceride beschrieben sind. Im Sinne der erfindungsgemäßen Mittel wird vorzugsweise sulfoniertes Rapsöl in Form des Natrium-, Calcium-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalzes eingesetzt.

Als Korrosionsinhibitoren kommen desweiteren auch - einzeln oder in Kombination - Alkanolamine und ihre Salze, insbesondere Carbonsäuresalze, Sulfonate, organische Borverbindungen, insbesondere Borsäureester, Fettsäureamide, Amino dicarbonsäuren, Dimerfettsäuren, Phosphorsäureester, Thiophensäureester, Dialkyldithiophosphate, Mono- und Dialkylarylsulfonate, Benzotriazole und Polyisobutenbenzoesäurederivate, die teilweise auch emulgierende Eigenschaften aufweisen, in Betracht.

Als Emulgatoren kommen Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen oder Fettsäureester in Betracht. Hierunter sind beispielsweise Alkoxyierungsprodukte von Fettalkoholen, Alkylphenolen, Fettsäuren, Fettaminen, Fettsäuremethylestern und Sorbitanestern zu verstehen, die nach den bekannten Verfahren des Stands der Technik erhalten werden können.

Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Mol Ethylenoxid und 0 oder 1 bis 5 Mol Propylenoxid an Fettalkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Alkylphenole mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sowie Fettsäuren, Fettamine und Fettsäureester mit jeweils 6 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettrest. Besonders bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 10 Mol Ethylenoxid an Lauryl- oder $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettalkohol (konventionelle oder eingeengte Homologenverteilung), an Octylphenol, Laurin- oder $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettsäure, Laurylamin, Kokosfettsäuremethylester und/oder Sorbitanmonolaurat.

Insbesondere für Kühlschmierstoffe, die in der Zerspanung eingesetzt werden, kommen neben den genannten nichtionischen Emulgatoren auch anionische Tenside wie beispielsweise Seifen, Sulfonate und Alkylphosphate in Betracht. Typische Beispiele für diese Gruppe von Verbindungen stellen Alkaliseifen von Fettsäuren, Naphthenseifen, Alkylarylsulfonate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate und Alkylethersulfate dar.

Für den Ansatz der Kühlschmierstoffemulsion in sehr weichem Wasser eignet sich als Emulgatorsystem insbesondere die folgende Kombination:

a) Ethoxylate/Propoxylate von Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und

b) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C-Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propyleneoxideinheiten und/oder Destillationsrückstand dieser Fettalkohole

im Gewichtsverhältnis a : b = 1 : 0,3 bis 0,3 : 1.

Dieses Emulgatorsystem ist in der DE-A-197 03 083 näher beschrieben.

Die anwendungsfertige erfindungsgemäße Kühlschmierstoffemulsion enthält außer dem Zinkoxid die genannten Basis Komponenten vorzugsweise in folgenden Mengen:

0,05 bis 5 Gew.-% Öl,

0,03 bis 5 Gew.-% Emulgatoren,

0,03 bis 4 Gew.-% Korrosionsinhibitoren

und als Rest zu 100 Gew.-% Wasser sowie fakultativ weitere Hilfs- oder Wirkstoffe.

Prinzipiell können die erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffe, seien es rein wässrige Kühlschmierstoffe, Schneidöle oder die bevorzugten Kühlschmierstoffemulsionen, durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten am Ort des Einsatzes hergestellt werden. Die Anwender von Kühlschmierstoffen sehen hiervon jedoch in der Regel ab. Sie bevorzugen vielmehr den Bezug von entweder anwendungsfertigen Schneidölen oder von Konzentraten für wässrige Kühlschmierstoffe oder wassergemischte Kühlschmierstoffemulsionen, wobei aus diesen Konzentraten der anwendungsfertige Kühlschmierstoff durch Vermischen mit der entsprechenden Menge Wasser hergestellt wird.

Daher betrifft die Erfindung in einem weiteren Aspekt ein Konzentrat für die Herstellung einer Kühlschmierstoffemul-

DE 100 09 997 A 1

sion in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion, in deren Ölphase das Zinkoxid dispergiert ist. Dieses Konzentrat enthält vorzugsweise die folgenden Komponenten:

- 10 bis 70 Gew.-% Öl,
 - 7 bis 50 Gew.-% Emulgatoren,
 - 7 bis 40 Gew.-% Korrosionsinhibitoren,
 - 1 bis 25 Gew.-% des Zinkoxids, vorzugsweise in hydrophober Form
- und fakultativ Wasser sowie weitere Wirk- oder Hilfsstoffe.

Durch Vermischen dieses Konzentrats mit Wasser, beispielsweise im Verhältnis von 0,5 bis 10 Gewichtsteilen Konzentrat und 99,5 bis 90 Gewichtsteilen Wasser erhält man die anwendungsfertige Öl-in-Wasser-Emulsion mit in der Ölphase dispergiertem Zinkoxid.

Die erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffe können in Verfahren zur spanabhebenden Bearbeitung von Metallen eingesetzt werden. Daher betrifft die Erfindung in einem weiteren Aspekt derartige Arbeitsverfahren. Dies ist inhaltlich gleichbedeutend mit der Verwendung von Kühlschmierstoffen, die 0,01 bis 1,5 Gew.-% Zinkoxid mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 100 nm enthalten, für die spanabhebende Bearbeitung von Metallen. Beispiele für derartige Arbeitsverfahren wurden einleitend aufgezählt. Dabei ist es empfehlenswert, daß die Zusammensetzung des Kühlschmierstoffs auf die Eigenschaften des zu bearbeitenden Metalls abgestimmt ist. Dies gilt insbesondere für die Wahl der Korrosionsinhibitoren. Für die Bearbeitung von Stahl und anderen eisenhaltigen Legierungen eignen sich insbesondere Kühlschmierstoffe, die als Korrosionsinhibitoren Anionen von Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten. Gängige Beispiele hierfür sind 2-Ethylhexansäure und Isononansäure. Diese Säuren setzt man häufig zusammen mit Triethanolamin ein, da hierdurch die Korrosionsschutzwirkung gefördert wird. Für die Bearbeitung von Aluminium und dessen Legierungen wählt man vorzugsweise Kühlschmierstoffe, die als Korrosionsinhibitoren Alkylphosphonsäuren mit 4 bis 18, vorzugsweise mit 6 bis 12 C-Atomen in der Alkylgruppe enthalten. Beispielsweise kann Octylphosphonsäure verwendet werden. Zur Bearbeitung von Buntmetallen wie beispielsweise Kupfer, Bronze oder Messing verwendet man vorzugsweise Kühlschmierstoffe, die sogenannte Buntmetallinhibitoren enthalten. Diese können beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe der Triazole, insbesondere aus Benzotriazolen und Tolyltriazolen.

Ausführungsbeispiele

Reib-/Verschleißprüfungen

Zur Prüfung der Schmierwirkung wurden Reib-/Verschleißprüfungen an einer Reichert-Waage (Firma Sommer & Runge, Berlin) mit einer Wegstrecke von 100 m durchgeführt. Dabei wurde jeweils eine Menge von 25 ml des Kühlschmierstoffs eingesetzt. Dabei wurden Kühlschmierstoffkonzentrate der nachstehend als Konzentrat A und Konzentrat B angegebenen Zusammensetzung mit unterschiedlichen Gewichtsteilen Zinkoxid versetzt, wobei sich die Gewichtsteile Zinkoxid auf die Gewichtsteile Konzentrat vor dessen Versetzen mit Zinkoxid beziehen. Die mit Zinkoxid versetzten Konzentrate bzw. zum Vergleich Konzentrate ohne Zinkoxid wurden 5%ig in Wasser eingesetzt. Die Primärkristallgröße des ZnO lag im Bereich 10-20 nm.

Zusammensetzung Konzentrat A (Gewichtsteile: ohne EP-Additiv. Abkürzungen: FS = Fettsäure, FA = Fettalkohol, JZ = Jodzahl, EO = Ethylenoxid)

11,3 Wasser
8,0 Borsäure
10,0 Monoethanolamin
0,9 Kaliumhydroxid
1,8 Glycerin
7,0 FS-ethylhexylester, C₈₋₁₂
3,0 Trimethylpropantriol
11,0 Mineralöl, paraffinisch
9,0 FS, Capryl
0,5 FA + 20 EO, C₁₆₋₁₈
21,0 FA + 2 EO, Oleyl-Cetyl, pflanzlich
2,5 FA + 10 EO, Oleyl/Cetyl, JZ 45/50
3,0 Diethylglykolmonobutylether
1,0 FS, Isononan, 3,5,5-Trimethylhexansäure

Messungen mit Reichert-Waage erbrachten die Ergebnisse gemäß nachstehenden Tabellen. Die Tabellen enthalten die Größe der Verschleißfläche sowie eine Angabe über die Laufstrecke in Metern. Das anfängliche starke Reibgeräusch läßt nach X m nach, weil dann eine gleichmäßige Schmierung einsetzt.

1. Ref 1 Konzentrat A ohne Zusatz (Vergleich)
2. Konzentrat A + 20,9% ZnO
3. Konzentrat A + 10% ZnO
4. Konzentrat A + 5% ZnO
5. Konzentrat A + 2,5% ZnO
6. Konzentrat A + 1% ZnO

DE 100 09 997 A 1

Tabelle

Reib-/Verschleißprüfung an der Reichert-Waage Füllvolumen 25 ml, 100 m Meßstrecke

5 Die Proben wurden 5%ig in Wasser eingesetzt

Nr.	Geräusch [m]	ausgemessene Fläche [mm ²]	Fläche Ellipse [mm ²]
Ref 1	40	4,3 x 5,9	19,9
10 2	24	4,7 x 3,5	12,9
3	27	4,0 x 5,0	15,7
15 4	30	4,0 x 5,3	16,6
5	34	4,1 x 5,5	17,7
30 6	38	4,1 x 5,6	18,0

In einer weiteren Versuchsreihe wurde entsprechend vorgegangen, wobei als Emulsionskonzentrat das Konzentrat B eingesetzt wurde.

25 Zusammensetzung Konzentrat B: (Gewichtsteile, ohne EP-Additiv. Abkürzungen: FS = Fettsäure, FA = Fettalkohol, JZ = Jodzahl, EO = Ethylenoxid, PO = Propylenoxid)

15,0 Mineralöl, paraffinisch
 7,0 FS-triglycerid, Rüböl
 30 9,5 FS, Isononan, 3,5,5-Trimethylhexansäure
 9,5 FS, Capryl
 5,0 Triethanolamin
 8,4 FA + 3 EO + 6 PO, C₁₂₋₁₄
 8,4 FA + 2 PO, Oleylcetyl
 35 13,6 FA, Rückstand, unges.
 15,5 K-hydroxid, 50%ig
 4,0 Ethercarbonsäure, FA C₁₃₋₁₄ + 2,5 EO, Na-Salz
 Die analog zur vorstehenden Verfahrensweise erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgende Tabelle zusammengefaßt.

40

Ref 2: ohne ZnO

7. ZnO 2%ig einarbeiten in Konzentrat B
 8. einarbeiten von 2% modifiziertem ZnO (5% Dodecyltriethoxysilan)
 45 9. einarbeiten von 2% modifiziertem ZnO (1% Dodecyltriethoxysilan)

Tabelle

Reib-/Verschleißprüfung an der Reichert-Waage Füllvolumen 25 ml, 100 m Meßstrecke

50

Die Proben wurden 5%ig in Wasser eingesetzt

Nr.	Geräusch [m]	ausgemessene Fläche [mm ²]	Fläche Ellipse [mm ²]
55 Ref 2	> 100	5,0 x 7,4	29,0
7	47	5,9 x 4,4	20,4
8	47	6,0 x 4,4	20,7
60 9	45	6,0 x 4,3	20,2

65 Weiterhin wurden Tests zur biologischen Stabilität anwendungsfertiger Kühlschmierstoffemulsionen durchgeführt. Für die Durchführung des Tests werden 800 ml einer Emulsion des zu prüfenden Kühlschmierstoffs (Konzentrat B 5%ig in Leitungswasser Zusatz von 0,1 Gew.-% ZnO (Beispiel 1) bzw. 0,2 Gew.-% ZnO (Beispiel 2), bezogen auf die fertige Emulsion) verwendet. Die Primärkristallgröße des ZnO lag im Bereich 10-20 nm. Die Lösung wird in einem Becherglas tagsüber in leichtem Strom belüftet; nachts wird die Belüftung unterbrochen.

DE 100 09 997 A 1

um eine möglichst gute Annäherung an Praxisbedingungen zu erreichen. Verdampfungsverluste werden in regelmäßigen Abständen durch Nachgabe von Wasser ergänzt.

Die Belastung mit Mikroorganismen erfolgt durch eine wöchentliche Zugabe von 8 ml einer Impflösung, deren Herstellung nachfolgend beschrieben wird.

Die Dauer eines Tests liegt zwischen 4–12 Wochen. Falls störende Veränderungen bereits vorher auftreten, kann der Versuch abgebrochen werden.

Die Impflösung wird hergestellt durch Mischen gleicher Teile mikrobiell befallener Lösungen (Stammlösungen) von 3 Kühlschmierstoff-Produkten.

Die Stammlösungen werden hergestellt durch Belastung von Lösungen der Produkte mit Mikroorganismen entsprechend dem bereits beschriebenen Testverfahren.

Impfzyklentest

Anzahl Keime (Bakterien) nach der angegebenen Prüfdauer, bevor jeweils die Impflösung zugegeben wurde. Der pH-Wert wurde vor dem ersten Prüftag erforderlichenfalls mit KOH eingestellt. Ausgangswerte: Vergleich: 9.06; Beispiel 1: 9.03; Beispiel 2: 9.03.

Keimzahlen der jeweils zugegebenen Impflösung

Impflösung Nr.	Keime (Bakterien)
1	$1,2 \times 10^6$
2	6×10^5
3	3×10^6
4	$4,2 \times 10^6$
5	$6,8 \times 10^6$
6	12×10^6
7	$3,6 \times 10^6$
8	$3,2 \times 10^6$

DE 100 09 997 A 1

Ergebnis

Prüfdauer	Vergleich: Konzentrat B	Beisp.1: Konzentration B + 0,1 % ZnO	Beisp.2: Konzentration B + 0,2 % ZnO
1 Tag	< 10 ¹ pH 9,12	< 10 ¹ pH 9,05	< 10 ¹ pH 9,04
1 Woche	> 10 ¹ pH 8,3	< 10 ¹ pH 8,93	< 10 ¹ pH 8,93
2 Wochen	> 10 ¹ pH 8,27	3 x 10 ² pH 8,93	9 x 10 ² pH 8,94
3 Wochen	9 x 10 ³ pH 8,35	6 x 10 ² pH 8,86	6 x 10 ² pH 8,86
4 Wochen	> 10 ¹ pH 8,48	7,3 x 10 ⁴ pH 8,89	1,6 x 10 ⁴ pH 8,91
5 Wochen	2,1 x 10 ¹ pH 8,44	2,3 x 10 ⁵ pH 8,92	5,5 x 10 ⁵ pH 8,93
6 Wochen	1,4 x 10 ¹ pH 8,53	6 x 10 ⁵ pH 8,89	6 x 10 ⁵ pH 8,99
7 Wochen	> 10 ¹ pH 8,51	4 x 10 ⁵ pH 9,04	2 x 10 ⁵ pH 9,08
8 Wochen	1,9 x 10 ¹ pH 8,75	3 x 10 ⁵ pH 9,16	5,1 x 10 ⁵ pH 9,18

Beobachtungen nach 8 Wochen Prüfdauer

Vergleich

Vergrößerte Emulsion, aufschwimmende Rahmschicht, rauffiger Geruch;

Beispiele 1 und 2

Emulsion feiner als Vergleich, kaum Aufrahmung, neutraler Geruch.

Patentansprüche

1. Kühlschmierstoff für die spanabhebende Metallbearbeitung, enthaltend 0,01 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des anwendungsfertigen Kühlschmierstoffs, Zinkoxid mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm.
2. Kühlschmierstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinkoxid eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 bis 100 nm aufweist.
3. Kühlschmierstoff nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er als ölfreie Wasserphase vorliegt, in der das Zinkoxid dispergiert ist.
4. Kühlschmierstoff nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er als Öl vorliegt, in dem das Zinkoxid dispergiert ist.
5. Kühlschmierstoff nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er als Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt, in deren Wasserphase das Zinkoxid dispergiert ist.

DE 100 09 997 A 1

6. Kühlschmierstoff nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er als Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt, in deren Ölphase das Zinkoxid dispergiert ist, wobei die Zinkoxid-Teilchen oberflächlich hydrophobiert sind.

7. Kühlschmierstoff nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl ausgewählt ist aus paraffinischen oder naphthenischen Mineralölen, Polyolefinen, Esterölen, Acetalen oder Dialkylethern.

8. Kühlschmierstoff nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß er als weitere Komponenten Emulgatoren und/oder Korrosionsinhibitoren enthält.

9. Kühlschmierstoff nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß er, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlschmierstoffs, außer dem Zinkoxid

0,05 bis 5 Gew.-% Öl.

0,03 bis 5 Gew.-% Emulgatoren,

0,03 bis 4 Gew.-% Korrosionsinhibitoren

und als Rest zu 100 Gew.-% Wasser sowie fakultativ weitere Hilfs- oder Wirkstoffe enthält.

10. Konzentrat zur Herstellung eines Kühlschmierstoffs nach Anspruch 6, das bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats

10 bis 70 Gew.-% Öl,

7 bis 50 Gew.-% Emulgatoren,

7 bis 40 Gew.-% Korrosionsinhibitoren,

1 bis 25 Gew.-% des Zinkoxids

und fakultativ Wasser sowie weitere Wirk- oder Hilfsstoffe enthält, wobei die Anteile der Komponenten so zu wählen sind, daß die Gesamtmenge des Konzentrats 100 Gew.-% ausmacht.

11. Verfahren zur spanabhebenden Bearbeitung von Metallen unter Einsatz eines Kühlschmierstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

- Leerseite -